

D79

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001220193 A**

(43) Date of publication of application: **14.08.01**

(51) Int. Cl.

**C04B 22/14**  
**// C04B103:60**

(21) Application number: **2000030013**

(22) Date of filing: **08.02.00**

(71) Applicant: **TAIHEYO CEMENT CORP**

(72) Inventor:  
**NOMURA KOJI**  
**ICHIKAWA MAKIHIKO**  
**NINOMIYA KOICHI**  
**HOJO YASUhide**

(54) **ADDITIVE FOR CEMENT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an additive for cement, whose capacity to reduce sexivalent chrome dissolved in bleeding water is not deteriorated even when the cement containing sexivalent chrome is used.

SOLUTION: This additive for cement contains anhydrous salt and/or monohydrate of ferrous sulfate. The average particle size of anhydrous salt or monohydrate of ferrous sulfate is preferably 1-600  $\mu\text{m}$ .

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The cement additive characterized by containing the anhydrous salt and/or monohydrate of a ferrous sulfate.

[Claim 2] The cement additive according to claim 1 whose mean particle diameter of the anhydrous salt of a ferrous sulfate and/or monohydrate is 1-600 micrometers.

---

[Translation done.]

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Even if the cement containing hexavalent chromium is used for this invention, it relates to the cement additive with which the reduction capacity of the hexavalent chromium which dissolves in bleeding underwater does not decline.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the cement industry, using trash, such as sludge and dust incinerated ash, as a raw material for cement clinker is advanced. In trash, such as aforementioned sludge, dust incinerated ash, etc., chromium may be contained and possibility of carrying out minute amount content of the hexavalent chromium is pointed out into the cement which used the trash containing such chromium as the raw material.

[0003] When mortar and concrete are manufactured using the cement containing hexavalent chromium, hexavalent chromium dissolves in bleeding underwater and it may be emitted to natural environment with bleeding water. On the other hand, the technique which returns underwater hexavalent chromium to poorly soluble trivalent chromium is conventionally known by the ferrous sulfate.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In mortar or concrete, bleeding continues for several hours and the hexavalent chromium in cement dissolves in bleeding underwater gradually with time amount progress after irrigation. Therefore, even when a ferrous sulfate is blended at the time of kneading of mortar or concrete, the reduction effectiveness of bleeding underwater hexavalent chromium may be low. Since it was such, even if it used the cement containing hexavalent chromium, development of the cement additive with which the reduction capacity of the hexavalent chromium which dissolves in bleeding underwater does not decline was desired.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The result of having inquired wholeheartedly this invention persons developing the cement additive with which the reduction capacity of the hexavalent chromium which dissolves in bleeding underwater does not decline in view of this actual condition, As opposed to the hexavalent chromium which the ferrous sulfate used conventionally is mainly the thing of seven monohydrates, and dissolves in bleeding underwater gradually in order to dissolve this in water quickly and to discover the reduction effectiveness It became clear that the reduction effectiveness fell, it found out that there will be such no fault if it is the anhydrous salt and/or monohydrate of a ferrous sulfate, and the reduction effectiveness of hexavalent chromium was high, and this invention was completed.

[0006] That is, this invention is a cement additive (claim 1) characterized by containing the anhydrous salt and/or monohydrate of a ferrous sulfate. The mean particle diameter of the anhydrous salt of said ferrous sulfate and/or monohydrate has desirable 1-600 micrometers (claim 2).

[0007]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The cement additive of this invention contains the anhydrous salt and/or monohydrate of a ferrous sulfate. In order that a dissolution rate may dissolve the anhydrous salt and/or monohydrate of a ferrous sulfate in water gradually late, the reduction effectiveness is maintained also to the hexavalent chromium which dissolves in bleeding underwater gradually. Although four monohydrates, five monohydrates, and no less than seven monohydrates exist in a ferrous sulfate in addition to anhydrous salt or monohydrate, since the reduction effectiveness falls to the hexavalent chromium which dissolves in bleeding underwater gradually, these are not desirable, in order to dissolve in water quickly and to discover the reduction effectiveness.

[0008] In this invention, it is desirable to use the monohydrate of a ferrous sulfate from the ease of carrying out of acquisition, the point of cost, etc. A reagent, an industrial product, etc. can be used for the monohydrate of this ferrous sulfate.

[0009] In this invention, the mean particle diameter of the anhydrous salt of a ferrous sulfate and/or monohydrate has desirable 1-600 micrometers, and its 5-500 micrometers are more desirable. Since the reduction effectiveness over the hexavalent chromium which a mean diameter dissolves in bleeding underwater since a dissolution rate becomes quick in that of a less than 1-micrometer fine potato falls, it is not desirable. Since the dissolution rate is too slow when a mean diameter exceeds 600 micrometers, and the reduction

effectiveness over the hexavalent chromium which dissolves in bleeding underwater falls, it is not desirable.

[0010] The mixture with which the cement additive of this invention mixed chemical admixtures, such as a blast furnace slag, fly ash, silica fume, metakaolin, limestone powder, and silica powder, with the cement which contains hexavalent chromium as target cement, or the cement containing hexavalent chromium is mentioned. The cement containing hexavalent chromium is cement manufactured using the raw material (trash is included) containing chromium.

[0011] In this invention, more than the 0.01 weight section of the addition of a cement additive is desirable in the amount of the anhydrous salt of a ferrous sulfate, and/or monohydrate to the mixture 100 weight section of the cement or this cement containing hexavalent chromium, and a chemical admixture, and its 0.05 - 3.0 weight section is more desirable. Since the reduction effectiveness over the hexavalent chromium which the amount of the anhydrous salt of a ferrous sulfate and/or monohydrate dissolves in bleeding underwater under in the 0.1 weight section falls, it is not desirable. It is not desirable that the coagulation of mortar and concrete is delayed in cost's becoming high on the other hand, if the 3.0 weight sections are exceeded etc., in order that a bad influence may come out to the physical properties of mortar and concrete.

[0012] Especially the addition stage of a cement additive is not limited in this invention. For example, at the time of manufacture of 1 cement, i.e., grinding of a clinker, the cement additive of this invention may be added, and you may grind and mix, the cement additive of this invention may be added into the mixture of the cement or cement, and a chemical admixture before kneading with 2 water, and you may mix into it, and at the time of 3 kneading, it may supply to a mixer together with other ingredients, and you may knead.

[0013]

[Example] Hereafter, an example explains this invention.

1) 10 ppm (Cr<sup>6+</sup> conversion) addition of the potassium chromate (reagent) was carried out, and test production of the cement containing hexavalent chromium was carried out to the test production ordinary portland cement (Taiheiyo Cement Corp. make) of the cement containing hexavalent chromium.

2) the preparation aforementioned test production cement of concrete -- using it -- cement-content-per-unit-volume-of-concrete 297 kg/m<sup>3</sup>, and water / cement ratio -- 60 % of the weight, and an AE water-reducing agent (product made from ENUEMUBI "POZORISU No.70") / cement ratio -- concrete was prepared 0.25% of the weight on condition that 48% of fine total aggregate ratios, and amount of AE assistants (product made from ENUEMUBI "micro air 303A") 2.5 g/m<sup>3</sup>. In addition, the ferrous sulfate and monohydrate of the amount shown in Table 1 in the case of kneading (Fuji titanium company make, a mean diameter; 75 micrometers), or a ferrous sulfate and 7 monohydrate (Fuji titanium company make) was added to concrete. Moreover, the crushed sand from Ome was used as a fine aggregate, and the crushed stone from Ome was used as coarse aggregate.

3) Till after [ kneading ] 60 minutes, after it, according to "JIS A 1123 (bleeding test method of concrete)", bleeding underwater Cr content which extracted the bleeding water of measurement aforementioned each concrete of the bleeding underwater amount of Cr<sup>6+</sup> at intervals of 30 minutes at intervals of 10 minutes till 3 hours, and were collected was measured by ICP, and it considered as the amount of Cr<sup>6+</sup>. A result is shown in Table 1.

[0014]

[Table 1]

添加剤	添加量*	Cr <sup>6+</sup> 量 (ppm)
硫酸第一鉄・一水塩	0.1	N.D.
硫酸第一鉄・一水塩	0.3	N.D.
硫酸第一鉄・一水塩	0.5	N.D.
硫酸第一鉄・七水塩	0.1	0.94
硫酸第一鉄・七水塩	0.3	0.58
硫酸第一鉄・七水塩	0.5	0.38

\*セメント100重量部に対する重量部

[0015] In the examples 1-3 which blended the ferrous sulfate and monohydrate which is the cement additive specified by this invention, Cr6+ was undetectable to bleeding underwater.

[0016]

[Effect of the Invention] As explained above, even if it uses the cement containing hexavalent chromium, with the cement additive of this invention, the reduction capacity of the hexavalent chromium which dissolves in bleeding underwater does not decline.

---

[Translation done.]



28

Übersetzung aus dem Japanischen

(19) Japanisches Patentamt  
(JP)

(12) **Patentveröffentlichung (A)**

(11) Offenlegung einer  
Patentanmeldung  
**2001-220193**  
**(P2001-220193A)**

(43) Offenlegung: 14.8.2001

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	Klassifikations-	FI	Themen-
C 0 4 B 22/14	zeichen	C 04B 22/14	Code
C 0 4 B 103:60	ZAB	103:60	(Referenz)
			4G012

Prüfungsanforderung liegt nicht vor. Anzahl der Erfindungen: 2 OL (insgesamt 3 Seiten)

(21) Antragsnummer: Patentanmeldung 2000-30013 (P2000-30013)

(22) Antragsdatum: 8.2.2000

(71) Antragsteller: 000000240  
Taiheiyo Cement K.K.  
8-1, Nishi-Kanda 3-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo

(72) Erfinder: Koji Nomura  
Forschungsinstitut Sakura  
Taiheiyo Cement K.K.  
2-4-2, Osaku, Sakura, Chiba

(72) Erfinder: Makihiko Ichikawa  
Forschungsinstitut Sakura  
Taiheiyo Cement K.K.  
2-4-2, Osaku, Sakura, Chiba

(72) Erfinder: Koichi Ninomiya  
Technologiezentrum für Zementbeton  
Taiheiyo Cement K.K.  
2-1-1, Tsukimicho, Kumagaya, Saitama

(72) Erfinder: Yasuhide Hojo  
Technologiezentrum für Zementbeton  
Taiheiyo Cement K.K.  
2-1-1, Tsukimicho, Kumagaya, Saitama

F Term (Referenz) 4G012 MB12

(54) Name der Erfindung: Zementadditiv

(57) [Zusammenfassung]

[Ziel] Die vorliegende Erfindung stellt für Fälle, in denen ein Zement verwendet wird, der sechswertiges Chrom enthält, ein Zementadditiv zur Verfügung, bei dem die Fähigkeit, sechswertiges Chrom zu reduzieren, das sich in dem durch Blüten abgesonderten Wasser löst, nicht nachlässt.

[Mittel zur Erreichung] Zementadditiv, das wasserfreies Salz und/oder das Monohydrat von Eisen(II)-Sulfat enthält. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserfreien Salzes und/oder des Monohydrats von Eisen(II)-Sulfat sollte möglichst 1 bis 600 µm betragen.

[Patentansprüche]

[Anspruch 1] Ein Zementadditiv dadurch gekennzeichnet, dass es wasserfreies Salz und/oder das Monohydrat von Eisen(II)-Sulfat enthält.

[Anspruch 2] Ein Zementadditiv nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserfreien Salzes und/oder des Monohydrats von Eisen(II)-Sulfat 1 bis 600 µm beträgt.

[Ausführliche Erläuterung der Erfindung]

[0001]

[Industrieller Anwendungsbereich] Bei der vorliegenden Erfindung handelt es sich um ein Zementadditiv, bei dem die Fähigkeit, sechswertiges Chrom zu reduzieren, das sich in dem durch Blüten abgesonderten Wasser löst, nicht nachlässt; es ist bestimmt für Fälle, in denen ein Zement verwendet wird, der sechswertiges Chrom enthält.

[0002]

[Herkömmliche Technik] In den letzten Jahren werden immer häufiger Abfallprodukte wie Klärschlamm und Asche aus Müllverbrennungsanlagen als Rohstoff für den Zementklinker verwendet. Da die genannten Abfallprodukte wie Klärschlamm und Asche aus Müllverbrennungsanlagen Chrom enthalten können, wird darauf hingewiesen, dass ein aus solchen chromhaltigen Rohstoffen hergestellter Zement in sehr kleinen Mengen sechswertiges Chrom enthalten kann.

[0003] Wenn aus Zement, der sechswertiges Chrom enthält, Mörtel oder Beton gefertigt wird, kann sich das sechswertige Chrom in dem durch Blüten abgesonderten Wasser lösen und mit diesem in die Natur abgegeben werden. Auf der anderen Seite ist es herkömmliche Technik, mit Hilfe von Eisen(II)-Sulfat sechswertiges Chrom zu schwer löslichem dreiwertigen Chrom zu reduzieren.

[0004]

[Aufgabe, die die Erfindung lösen soll] Der Vorgang des Blutens erstreckt sich bei Mörtel und Beton über einige Stunden. Das sechswertige Chrom im Zement löst sich nach der Wasserzugabe allmählich in dem durch Blüten abgesonderten Wasser. Deswegen kann es vorkommen, dass der Reduktionseffekt für das sechswertige Chrom in dem durch Blüten abgesonderten Wasser auch dann niedrig ist, wenn während des Mischvorgangs des Mörtels oder Betons Eisen(II)-Sulfat hinzugefügt wird. Aus diesem Grund besteht der Wunsch nach einer Technik, mit der für Fälle, in denen ein Zement verwendet wird, der sechswertiges Chrom enthält, ein Zementadditiv entwickelt werden kann, bei dem die Fähigkeit, sechswertiges Chrom zu reduzieren, das sich in dem durch Blüten abgesonderten Wasser löst, nicht nachlässt.



[0005]

[Mittel, mit dem die Aufgabe gelöst wird] Angesichts dieser Lage haben die Urheber der vorliegenden Erfindung versucht, durch intensive Forschung ein Zementadditiv zu entwickeln, bei dem die Fähigkeit, sechswertiges Chrom zu reduzieren, das sich in dem durch Blüten abgesonderten Wasser löst, nicht nachlässt, und entdeckt, dass es sich bei dem herkömmlich verwendeten Eisen-Sulfat in der Hauptsache um ein Heptahydrat handelt, und dass dessen Reduktionsfähigkeit für sechswertiges Chrom, das sich allmählich in dem durch Blüten abgesonderten Wasser löst, nachlässt, während wasserfreies Salz und/oder das Monohydrat von Eisen(II)-Sulfat diesen Nachteil nicht hat und eine hohe Wirkung zur Reduktion von sechswertigem Chrom aufweist. So haben die Erfinder die vorliegende Erfindung gewonnen.

[0006] D.h. bei der vorliegenden Erfindung handelt es sich um ein Zementadditiv (Anspruch 1), das dadurch gekennzeichnet ist, dass es wasserfreies Salz und/oder das Monohydrat von Eisen(II)-Sulfat enthält. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserfreien Salzes und/oder des Monohydrats von Eisen(II)-Sulfat sollte möglichst 1 bis 600 µm betragen (Anspruch 2).

[0007]

[Ausführungsart der Erfindung] Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung ausführlich erläutert. Das Zementadditiv der vorliegenden Erfindung enthält wasserfreies Salz und/oder das Monohydrat von Eisen(II)-Sulfat. Da sowohl wasserfreies Salz wie das Monohydrat von Eisen(II)-Sulfat eine kleine Lösungsgeschwindigkeit besitzen und sich deshalb langsam in dem durch Blüten abgesonderten Wasser lösen, kann die Reduktionswirkung für das sechswertige Chrom, das sich allmählich in dem durch Blüten abgesonderten Wasser löst, aufrechterhalten werden. Eisen-Sulfat hat neben wasserfreiem Salz und dem Monohydrat auch 4-, 5- und Heptahydrat. Letztere Salze lösen sich schnell in Wasser, so dass die Reduktionswirkung schnell eintritt und dann für das sechswertige Chrom nachlässt. Sie sind deshalb nicht geeignet.

[0008] Wegen der einfacheren und kostengünstigeren Erhältlichkeit wird man bei der vorliegenden Erfindung der Verwendung von dem Monohydrat von Eisen(II)-Sulfat den Vorzug geben. Als das Monohydrat von Eisen(II)-Sulfat können Reagentien oder Industrieprodukte eingesetzt werden.

[0009] Bei der vorliegenden Erfindung sollte der durchschnittliche Teilchendurchmesser des wasserfreien Salzes und/oder des Monohydrats von Eisen(II)-Sulfat möglichst 1 bis 600 µm, besser noch 5 bis 500 µm betragen. Wenn der durchschnittliche Teilchendurchmesser 1 µm unterschreitet, ist das nicht gut, weil die Lösungsgeschwindigkeit zunimmt und die Reduktionswirkung für das sechswertige Chrom, das sich in dem durch Blüten abgesonderten Wasser löst, schlechter wird. Wenn der durchschnittliche Teilchendurchmesser 600 µm übersteigt, ist das auch nicht gut, weil die Lösungsgeschwindigkeit dann zu langsam ist und die Reduktionswirkung für das sechswertige Chrom, das sich in dem durch Blüten abgesonderten Wasser löst, deshalb schlechter wird.

[0010] Die Zementsorten, für die das Zementadditiv der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, sind Zemente, die sechswertiges Chrom enthalten, und Mischungen von Zementen, die sechswertiges Chrom enthalten, mit Hochofenschlacke, Flugasche, Kiesel-Rauchgas, Meta-

Kaolin, Kalkpulver, Kieselpulver usw. Zemente, die sechswertiges Chrom enthalten, sind Zemente, die mit chromhaltigen Rohstoffen (einschließlich Abfallstoffen) hergestellt wurden.

[0011] Die Menge des Zementadditivs der vorliegenden Erfindung, die Zement, der sechswertiges Chrom enthält, bzw. einer Mischung dieses Zements mit Zusatzstoffen zugegeben wird, sollte möglichst so bemessen werden, das auf 100 Gewichtanteile mehr als 0,01, besser 0,05 bis 3,0 Gewichtanteile von wasserfreiem Salz und/oder dem Monohydrat von Eisen(II)-Sulfat kommen. Wenn der Gewichtanteil von wasserfreiem Salz und/oder dem Monohydrat von Eisen(II)-Sulfat unter 0,1 (Anmerkung zur Übersetzung: Wert so in der Vorlage) liegt, ist das nicht gut, weil die Reduktionswirkung für das sechswertige Chrom, das sich in dem durch Blüten abgesonderten Wasser löst, schlechter wird. Ein Gewichtanteil über 3,0 ist dagegen nachteilig, weil er den Beton teurer macht und sich schlecht auf die Materialeigenschaften des Mörtels und Betons auswirkt, indem er z. B. das Abbinden des Betons verzögert.

[0012] Für den Zeitpunkt, an dem das Zementadditiv bei der vorliegenden Erfindung zugegeben wird, gibt es keine besonderen Einschränkungen; z.B. kann das Zementadditiv der vorliegenden Erfindung

- 1) bei der Herstellung des Zements, d.h. der Zerkleinerung des Klinkers, hinzugefügt, zerkleinert und eingemischt werden, oder
- 2) dem Zement oder dem Gemisch vom Zement und Zusatzstoffen vor der Wasserzugabe hinzugefügt und mit diesen zerkleinert und vermischt werden, oder
- 3) beim Mischvorgang mit anderen Stoffen in den Mischer gegeben und gemischt werden.

[0013]

[Ausführungsbeispiel] Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert.

- 1) Probezement, der sechswertiges Chrom enthält

Zu normalem Portland-Zement (hergestellt von Taiheiyo-Cement K.K. ) wurden 10 ppm (auf  $\text{Cr}^{6+}$  bezogen) Kaliumchromat (Reagens) hinzugefügt und so ein Probezement, der sechswertiges Chrom enthält, hergestellt.

- 2) Anfertigung von Beton

Mit dem oben genannten Probezement wurde Beton unter folgenden Bedingungen hergestellt: Die Zementvolumeneinheit betrug  $297 \text{ kg/m}^3$ , das Wasser/Zement-Verhältnis betrug 60 Gewichtsprozent, das Verhältnis von AE-Wasserreduktionsmittel ("Hozolis Nr-70", hergestellt von NMB K.K.) und Zement betrug 0,25 Gewichtsprozent, der Anteil von feinem Aggregat betrug 48%, die Menge des AE-Hilfsmittels ("Microair 303A", hergestellt von NMB K.K.) betrug  $2,5 \text{ g/m}^3$ . Beim Mischvorgang wurde das Monohydrat von Eisen(II)-Sulfat (hergestellt von Fuji Titan, durchschnittlicher Teilchendurchmesser  $75 \mu\text{m}$ ) oder Heptahydrat von Eisen(II)-Sulfat (hergestellt von Fuji Titan) in den in Tabelle 1 gezeigten Mengen dem Beton hinzugefügt. Als feines Aggregat wurde zerkleinerter Sand aus Oume, und als grobes Aggregat zerkleinerter Stein aus Oume verwendet.

- 3) Messung der  $\text{Cr}^{6+}$ -Menge in dem durch Blüten abgesonderten Wasser

An dem jeweiligen vorangehend beschriebenen Beton wurden bis zum Zeitpunkt 60 Minuten nach dem Mischen im Abstand von 10 Minuten und anschließend 3 Stunden lang im Abstand von 30 Minuten Proben des durch Blüten abgesonderten Wassers gemäß "JIS A 1123 (Testmethode für das Blüten von Beton)" genommen und durch ICP der Cr-Gehalt des eingesammelten Wassers, das durch Blüten abgesondert worden war, ermittelt; dieser Gehalt wurde als die  $\text{Cr}^{6+}$ -Menge identifiziert. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

[0014]

[Tabelle 1]

Additiv	beigefügte Menge	Cr <sup>6+</sup> -Menge (ppm)
Monohydrat von Eisen(II)-Sulfat	0,1	N.D.
Monohydrat von Eisen(II)-Sulfat	0,3	N.D.
Monohydrat von Eisen(II)-Sulfat	0,5	N.D.
Heptahydrat von Eisen(II)-Sulfat	0,1	0,94
Heptahydrat von Eisen(II)-Sulfat	0,3	0,58
Heptahydrat von Eisen(II)-Sulfat	0,5	0,38

[0015] Im Fall der Ausführungsbeispiele 1 bis 3, bei denen als Zementadditiv der vorliegenden Erfindung das Monohydrat von Eisen(II)-Sulfat beigemischt worden war, wurde kein Cr<sup>6+</sup> in dem durch Bluten abgesonderten Wasser nachgewiesen.

[0016]

[Auswirkung der Erfindung] Wie oben beschrieben lässt bei dem Zementadditiv der vorliegenden Erfindung die Fähigkeit, sechswertiges Chrom zu reduzieren, das sich in dem durch Bluten abgesonderten Wasser löst, auch dann nicht nach, wenn Zement verwendet wird, der sechswertiges Chrom enthält.

inis Page Blank (uspto)